

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-228847

(43)Date of publication of application : 29.08.1995

(51)Int.Cl.

C09J 11/08

C09J 5/00

(21)Application number : 06-039253

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1994

(72)Inventor : MURAKAMI KAKUJI
YAMAGUCHI TOMOYUKI

(54) ADHESIVE AGENT AND METHOD FOR ADHERING

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adhesive agent capable of preventing the slippage between the relative positions of adherends, the slippage having being generated in cases using conventional adhesives, and capable of simplifying a jig used for holding and pressure-adhering the adherends, and to produce a method for adhering.

CONSTITUTION: An adhesive (an adhesive having an electrically viscous effect) comprises a liquid adhesive base material having a relative resistance of at least $\geq 1040\Omega\text{cm}$ and hydrophilic particles having an average particle diameter of $\geq 1\mu\text{m}$ in an amount of $\geq 3\text{wt.}\%$ based on the liquid adhesive base material, and is thickened by the application of an electric field. A method for adhering comprises applying an electric field of $\geq 2\text{kV/mm}$ to an adhesive having the electric viscous effect between adherends. A method for adhering comprises applying an electric voltage to an adhesive (a conventional adhesive or an adhesive having an electrical viscous effect) to accelerate the adhesion with the generated joule heat in order to adhere conductive adherends having surfaces different in thermal expansion coefficients to each other, or the like method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(10)日本国特許庁(J P)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-228847

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51)Int.Cl. ⁵	発明番号	庁内審査番号	P I	特許表示箇所
C 0 8 J 11/08	J B C			
5/00	J G V			

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 18 F D)

(21)出願番号 特願平6-36253

(22)出願日 平成6年(1994)2月15日

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 村上 修二
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(73)発明者 山口 友行
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

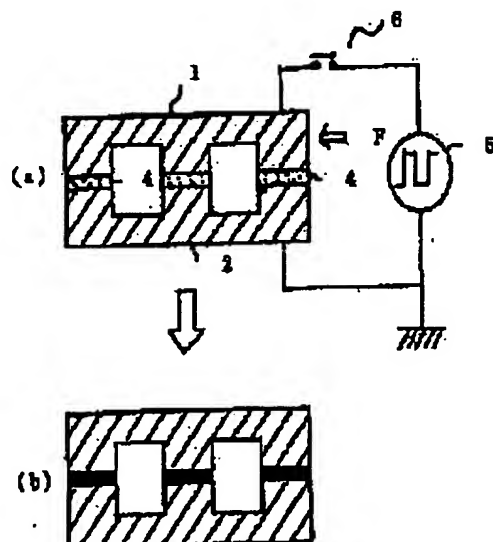
(74)代理人 弁護士 池田 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 接着剤及び接着方法

(57)【要約】

【目的】 従来の接着剤を用いる場合に発生していた被着体の相対位置のずれを防止でき、あるいは被着体の保持、圧接を行なうための治具の簡素化が可能な接着剤及び接着方法を提供する。

【構成】 少なくとも、比抵抗 $1.04 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の液状接着性塗料、及び平均粒径 $1 \text{ } \mu\text{m}$ 以上の親水性粒子を該液状接着性塗料に対し3wt.%以上含有し、電界を印加することにより増粘または固化することを持徴とする接着剤（電気粘性効果を有する接着剤）。さらにまた、被着体間にある前記の電気粘性効果を有する接着剤に 2 kV/mm 以上の電界を印加して接着する方法、熱膨張係数の異なる表面が導電性の被着体間の接着に対し、接着剤（従来型あるいは電気粘性効果を有する接着剤）に電圧を印加し、ジュール熱で接着を促進させる方法等。



【請求項1】 少なくとも、比抵抗 $104\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の液状抗菌性薬剤、及び平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の親水性粒子を該液状抗菌性薬剤に対し3wt%以上含有し、電界を印加することにより増粘または固化することを持つ微とする接合剤。

【請求項3】 前記親水性粒子が、その芯部分を構成する比重1、1以下の高分子重合体層と、その表面部分を構成する親水基を有する化合物層の少なくとも2層からなる構造の粒子であることを特徴とする請求項1記載の検査剤。

【請求項3】 前記親水性粒子が、液状炭素性基剤と反応する官能基を有することを特徴とする請求項1記載の精製剤。

【請求項7】 電界を印加することにより増粘または固化する接着剤を、実質的に導電性の表面を有する被着体間に存在させ、該接着剤に $2kV/mm$ 以上の電界を印加したままの状態で被着体を圧接し、該接着剤を硬化させることを特徴とする接着方法。

【請求項9】 接着剤を、實質的に導電性の表面を有する被着体間に存在させ、該接着剤に電界を印加し、該接着剤に流れる電流により接着剤を加熱して該接着剤の硬化を促進することを特徴とする接着方法。

【請求項 11】 前記接審判が、電界を印加することにより増粘または固化する接審判であることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の接審方法。

【請求項13】 前記接着剤が、電界を印加することにより増粘または固化する接着剤であることを特徴とする請求項12記載の接着方法。

【請求項14】 少なくとも表面の一部が実質

【産業上の利用分野】本発明は、電界を印加することにより粘度の増加を示すかあるいは固化する新規な接着剤に関するものである。また本発明は、この新規な接着剤または従来の接着剤を使用した新しい接着方法に関するものである。

【0002】
 【従来の技術】従来より用いられてきたものは、例え
 ばでん粉、アルギン酸ソーダ、アコカセイ
 ン、膠、ゼラチン等の天然物、いはビニルアル
 コール、酢酸ビニル、マレイン等の重合の合成高分
 子を水に溶解した水溶性接着剤、酢酸等の可塑
 性樹脂を水中分散重合、あるいは強熱して作製せし
 めたエマルジョン接着剤、ポリ酢酸、ニトロセル
 ロース、クロロプレンゴム、ニゴム、
 ブチラー、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル、ポ
 リメタクリル酸、アクリル、アクリルエチル等の熱可
 塑性樹脂を、ノード、ノードエチ
 トン等の有機溶媒に溶解した熱可塑性接着剤、
 エポキシ、イソシアートナ、
 ト等、の高分子の樹脂、
 等、の硬化剤、硬化剤、硬化剤、
 ル、エポキシ、酢酸ビニル、重合、
 ン、エポキシ樹脂、クマロン樹脂、
 ン、の低粘度の接着剤、
 等、の硬化剤、硬化剤、硬化剤、

[illegible][illegible]

【 〇 】 合の ともて、熱
に害する類
を融化する
に充
ては位置
を置く

全に行なうために、接合体を加熱する方法が取られる。しかしながら、熱膨張係数の異なる異種の接合体を加熱すると、接合体間の相対位置が特に接合体の端部においてずれてしまう。この際に発生する位置ずれが問題にならないとしても、硬化終了後常温に戻したときに接合部にずれに対応する応力が残る。

【0005】この応力は特に熱硬化型接着剤等のヤング率が高い接着剤を50 μ m以下の薄い接着層で用いたときに著しく大きくなり、接着剤離れの原因となり易い。この問題を回避するには、接着剤の硬化を常温で行なうことが考えられるが、この場合、硬化に著しく長い時間を要したり、硬化が不完全で特に接着部に直接水分が接触するような場合には、信頼性のある接合を形成することが不可能となる。

【0006】接合体の如何に関わらず、従来の接着剤あるいは接着方法においては、上記の問題が大なり小なりあるが、インクジェット方式で印字するヘッドのような精密な位置合わせを必要とする接合の場合、特に上記の問題が著しくなる。例えば、近年では特にオンディマンド型のインクジェット方式においては殆どの場合、複数の吐出口を有する、いわゆる、マルチチャンネルのヘッドが使用される。マルチチャンネルのインクジェット方式のヘッドにおいては非常に微小な位置のずれが問題となる。特にチャンネル間の隔壁とアクチュエーターとの微小な位置ずれあるいはアクチュエーターとノズルとの位置ずれは、チャンネル間の液滴速度のバラツキ、液滴体積のバラツキもしくは吐出方向のバラツキの原因となり、それらのバラツキがあると印字品質が劣化する。

【0007】また、インクジェット方式で印字するヘッドでは、接合部がインクに直接接することが多い。特に、チャンネル間の隔壁はインクの流路をチャンネル毎に隔てるための壁であり、必然的に接合部がインクと接することになる。また、ノズル板の接着部もノズル内をインクが通過するため、必然的に接合部がインクと接することになる。このようにインクに直接接合部が接する場合、その接合に使用される接着剤の耐久性が特に高いことが要求される。一般に耐液性の高い接着剤は硬化温度の高い接着剤であり、高い硬化温度で接着剤を硬化せると、前記の通り接合部材間の位置ずれや残留応力が発生してしまい、印字品質の劣化や耐久性の劣化を生じてしまう。このため、マルチチャンネルを有するインクジェット用ヘッドでは、特にチャンネル数が多くヘッド全体が長くなった場合には大きな問題を生じていた。

【0008】マルチチャンネルのインクジェット記録用ヘッドにおいて、これらの問題を解決する手段として、特開昭55-17576号公報には隔壁やノズル板をハンダ接合する方法が記載されている。しかしながら、ハンダでは十分な接合強度が得られないばかりでなく、インクに対する耐久性にも欠けるため、接着部の剥がれやノズルの目詰まりを生じ易いという欠点がある。特公昭

63-54547号公報には、辐射線硬化型の接着剤を用いてヘッド構成部材を一体化する方法が提案されている。現状で得られる実用的な辐射線硬化型の接着剤は紫外線で硬化させるものであるが、通常用いられているヘッド構成部材は紫外線に対し不透明であり、この場合紫外線を照射しても接合部にまで紫外線は到達しないので、硬化をすることができない。従って、ヘッド構成部材に著しい制約が科せられるという欠点がある。

【0009】さらに、特開昭59-103764号公報には、拡散接合により接合する方法が提案されている。拡散接合では強固な接合が得られるが、処理温度が著しく高いため、ヘッドの一部にプラスチックのような耐熱性の弱い素材を用いていたり、熱膨張係数の異なる材料を用いている場合の制約条件が厳しくなるという欠点がある。特開昭61-78653号公報には硬化速度の違いの接着剤で仮接合し、次に接合強度の高い接着剤でヘッド構成部材を接合する方法が提案されている。この場合に仮接合の後の接合では接合のための保持治具が不要となる可能性はあるが、熱膨張係数の異なる部材同士を接合するとき生じる前記の問題は依然として解決することはできない。特公昭58-5753号公報には、接着剤やハンダを用いることなく、静電接合により部材を精密接合したヘッドが提案されている。この接合方法では寸法精度は保ち易いが、大きな接合力が期待できず、また静電気が劣化するなどの問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記のような問題点を解消し、従来の接着剤を用いる場合に発生していた接合体の相対位置のずれを防止でき、あるいは接合体の保持、圧接を行なうための治具の簡素化が可能なる接着剤及び接着方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも、比抵抗104 Ω cm以上の液状接着性基剤、及び平均粒径1 μ m以上の親水性粒子を該液状接着性基剤に対し3wt%以上含有し、電界を印加することにより増粘または固化することを特徴とする接着剤（以下、電気粘性効果を有する接着剤と略す）が提供され、特に、前記親水性粒子が、0.1m当量/g以上の解離性の官能基を有する粒子であること、また、前記親水性粒子が、その芯部分を構成する比重1.1以下の高分子重合体層と、その表面部分を構成する親水基を有する化合物層の少なくとも2層からなる構造の粒子であること、また、前記液状接着性基剤が反応硬化型の基剤からなること、更にまた、前記の親水性粒子中に、液状接着性基剤と反応する官能基を有すること、また、前記親水性粒子が、前記液状接着性基剤と反応する化合物または/及び該接着性基剤の硬化反応を促進する化合物を含有させたものであることをそれぞれ特徴とする前記接着剤が提供され

る。

【0012】また本発明によれば、前記接着剤を、実質的に導電性の表面を有する被着体間に存在させ、該接着剤に、 2 kV/mm 以上の電界を印加したままの状態にて被着体を圧接し、該接着剤を硬化させることを特徴とする接着方法が提供され、特に、印加する電界が、交流電界であることを特徴とする前記接着方法が提供される。

【0013】また本発明によれば、接着剤を実質的に導電性の表面を有する被着体間に存在させ、該接着剤に電界を印加し、該接着剤に流れる電流により接着剤を加熱して該接着剤の硬化を促進することを特徴とする接着方法が提供され、特に、前記被着体が、熱膨張係数の異なる異種材料で構成され、実質的に被着体全体を加熱することなく、被着体間に存在する接着剤のみを加熱し、硬化を促進すること、またこの時、接着剤が前記電気粘性効果を有する接着剤であることをそれぞれ特徴とする前記接着方法が提供される。

【0014】また本発明によれば、実質的に導電性の表面を有する被着体間に存在する接着剤に電界を印加し、流れる電流を検出するかまたは被着体間の静電容量を検出し、検出された電流値または静電容量をフィードバックして被着体間の位置合わせを行なうことを特徴とする接着方法が提供され、特に、前記接着剤が電気粘性効果を有する接着剤であることを特徴とする前記接着方法が提供される。

【0015】さらにまた本発明によれば、少なくとも表面の一部が実質的に導電性となっている被着体の該導電性部分に、電界を印加することにより増粘または固化する液体（以下、電気粘性液体を略す）を塗布し、該液体に電界を印加することにより被着体の相対位置がずれないようにした後、該被着体の該液体を塗布していない部分に接着剤を塗布し、あるいは予め塗布した接着剤を硬化せしめて該被着体を接合することを特徴とする接着方法が提供される。

【0016】以下、本発明を更に詳しく説明する。特定の電気絶縁性液体中に特定の固体粒子を分散または懸濁させた液体に、外部から電界を印加すると、液体の粘度が著しく増大したり固化したりする現象が観察されるが、この現象はWinslow効果として知られている。そして、このような特性を示す流体はクラッチ、ダンパー、油圧制御機器、振動素子等への応用が提案され、また着色剤を添加することにより、画像を形成するためのプリンターのインクとしての応用も提案されている。

【0017】かかる現象を示す流体（電気粘性流体）として、米国特許2417850号明細書には、澱粉、小麦粉、石膏、カーボン、石灰石等の親水性粉体を、澱粉油、オリーブ油、トランス油等の絶縁性油に懸濁させた流体が開示されている。また、特公昭52-30273号公報には、粒子としてイオン交換樹脂を用いる電気粘

性流体が開示されている。しかしながら、Winslow効果を有する接着剤は未だ知られていない。

【0018】従来より、接着剤中にアルミニウム粉、鋳粉、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、石綿、カーボンブラック等の粒子を分散せしめて使用する方法は公知である。しかしながら、従来の粒子を添加する目的は、熱膨張係数の低減、ヤング率の増大、接着剤の塗布を容易にするための増粘、硬化剤との混合比率の調整、被着体を適当な間隔に保つためのスペーサーとして用いるものであり、添加粒子の径は直径で $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子であるが、稀に $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が用いられたとしてもその目的はスペーサーとしたもので、添加量は $3\text{ wt}\%$ よりも少ないものであった。添加する粒子の径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合、シリカのように比較的親水性の高い粒子を用いたとしても、電気粘性効果は発現されない。

【0019】本発明者等は、 $104\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の比抵抗を有する液状接着性塗料に、該接着性塗料に対し $3\text{ wt}\%$ 以上の、平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である親水性粒子を懸濁させることにより、Winslow効果、即ち、電界を印加することにより、増粘または固化する効果、換言すれば電気粘性効果を有する接着剤を得ることができ、この接着剤を用いることにより、あるいはWinslow効果を有する液体、即ち電気粘性液体を用いることにより、チャンネル間隔あるいはノズル板等で構成され、精密な接合を必要とする複数の吐出口を有するインクジェット記録用ヘッド等の組立ての際に、精密な接合、接着をすることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】本発明で用いる接着性塗料は、液状で比抵抗が $104\Omega\cdot\text{cm}$ 以上のものである。接着性塗料の比抵抗が $104\Omega\cdot\text{cm}$ よりも小さいときには、所望の電気粘性が得られない。大きな電気粘性効果を得るためには、接着性塗料の比抵抗が $104\Omega\cdot\text{cm}$ 以上であることが必要である。

【0021】 $104\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の固有電気抵抗を有する液状接着性塗料としては、水をベースとする接着剤あるいはホットメルト接着剤を除く従来から公知の液状接着剤を使用することができる。本発明において用いることができる液状接着性塗料のより具体的な例を示せば、エポキシ樹脂 $170\sim300$ のビスフェノール系化合物を主剤とする接着剤、メタキシレンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサノールから合成される4官能性グリシジルアミン化合物を主剤とする接着剤、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、ミリオネートMR等のポリイソシアネート化合物を主剤とする接着剤、メチル-2-シアノアクリレート、エチル-2-シアノアクリレート、n-プロピル-

2-シアノアクリレート、1-プロピル-2-シアノアクリレート、n-ブチル-2-シアノアクリレート等のシアノアクリレート系接着剤、酢酸ビニル、塩化ビニル、クロロブレン等を溶剤に溶解した溶剤型接着剤等を挙げることができる。

【0022】液状接着性塗料として好ましいのは、接着剤の硬化が分子反応により進行するタイプの接着剤であり、特に好ましいのはエポキシ系、ポリイソシアネート系、シアノアクリレート系などの無溶剤の反応硬化型の接着剤である。本発明の電気粘性効果を有する接着剤に電界を印加して実質的に接着剤の流動性が全くない状態で固化させる場合、未硬化の接着剤層中で親水性粒子が網橋構造を形成するが、溶剤蒸発硬化型の接着剤では粒子が網橋したまま溶剤が蒸発することとなり、接着剤層中にボイドが発生し、接着強度が低下する傾向がある。無溶剤反応硬化型の接着剤を塗料とする場合、このようなボイドの発生の問題を生じない。

【0023】本発明において、塗料に懸濁させる親水性粒子の例としては、シリカ、セルロース粉末、でん粉、分子中に-COOM、-SO₃M、-OM、-SM、-N(R₁, R₂, R₃)、-P(R₁, R₂, R₃)（ここにおいて、Mは水素、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属類、アンモニウム、ホスホニウム類であり、R₁, R₂, R₃はそれぞれ水素または置換基を有することができるアルキル基である）等の官能基を有する合成高分子粒子である。これらの粒子は従来公知の方法で調整あるいは合成される。

【0024】本発明の目的を達成するためには、添加する粒子の径は1μm以上であり、2〜20μmであることが好ましい。

【0025】これらの親水性粒子の中で電界印加時に特に大きな電気粘性効果が得られるのは、親水性粒子が0.1m当量/g以上の解離性の官能基を有する粒子である場合である。この粒子の代表的な例は、スチレンとジビニルベンゼンとを共重合させて得られた粒子にスルホン酸、カルボン酸、第1級〜第4級のアミンまたはアンモニウム塩などの官能基を導入したイオン交換樹脂として市販されている粒子である。しかしながら、一般に市販されている、いわゆる、イオン交換樹脂では粒径が0.25〜2.0mmであり、このようなサイズの粒子を用いることは大きな電気粘性効果を得るためや、被着体間の位置精度を保つためには必ずしも好ましくない。

【0026】0.1m当量/g以上の解離性の官能基を有する粒子としては、前記のもの他にアクリル酸とN,N-メチレンビスアクリルアミドとの共重合体等のアクリル酸を含む重合体、カルボキシメチルセルロース、セルロース粒子を反応染料で染色せしめたものなどのセルロースに上記の解離性の官能基を導入したもの、アクリルアミドとエチレングリコールジメタクリレートとの共重合体などのアクリルアミド共重合体、酸性染

料、直接染料、塩基性染料等の塊状集合体等が挙げられる。

【0027】親水性粒子は必ずしも粒子全体が前記のような解離性の官能基を有する化合物で構成されている必要はなく、例えばポリエチレン、スチレンとジビニルベンゼンとを共重合させた化合物等で構成される粒子の表面近傍に、前記の解離性官能基を有する多層構造とし、表面に親水性基を有する粒子とすることも好ましい。

【0028】本発明の粒径1μm以上であって、0.1m当量/g以上の解離性の官能基を有する粒子を得るには、粒子を重合する際の乳化条件、分散条件を選択して目的の粒径の粒子が得られるように注意を払う必要がある。また市販のイオン交換樹脂を乳鉢やジェットミルなどで粉碎した後、分級することによっても所望の粒径の粒子が得られる。

【0029】また、本発明において親水性粒子として、その芯部分が比重1.1以下の高分子重合体層からなり、その表面部分が親水基を有する化合物層の少なくとも2層からなる構造を有することが好ましい。芯部分に比重が1.1以下の高分子重合体を用いる理由は、次の通りである。即ち、通常の電気粘性流体では、塩素や臭素等のハロゲン元素や燐を少量に含む比較的比重の重い液体が、粒子の分散あるいは懸濁用媒体として用いることができるが、接着剤においては接着という機能を有することが第一に重要であるから、本発明で用いる液体接着性塗料の比重を通常用いられる電気粘性流体用媒体の水準にまで高めることは困難である。従って、本発明の接着剤に用いる粒子の比重は、より小さいことが求められ、特に比重が1.1以下の高分子重合体を用いることにより、粒子全体の比重を液状接着性塗料の比重とほぼ等しくすることができ、本発明にかかる電気粘性効果を有する接着剤の保存安定性、分散安定性を改善できる。

【0030】本発明にかかる粒子の芯を形成する重合体として好ましいものは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、ナイロン11、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリビニルブチラル、天然ゴム、ブチルゴム等の比重が1.1以下の重合体である。

【0031】先にも述べた通り、本発明の電気粘性効果を有する接着剤は、高い印字品質が得られ、耐久性に優れ、安価なインクジェット記録用ヘッド、特にオンディマンド型のマルチチャンネルを有するインクジェット記録用ヘッド作成時の接合に好ましく適応される。この時インクジェット記録用ヘッドの接合部における接着層の厚みは、液滴速度や液滴体積、チャンネル間相互干渉の吐出し特性に大きな影響を与えるが、粒子として親水性化合物だけからなる物を用いた場合、親水性化合物は一般に吸水し易く、吸水のために体積膨張を生じ接着層膜厚の変化をきたし易い。

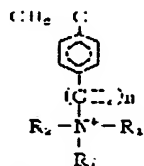
【0032】特に、接着層がインクと直接接触する場合、通常用いられるインクジェット記録用インクは水溶

性インクであることから、この問題を生じることが多い。比重が1.1以下の重合体は前述の通り、一般に親水性のない、吸水率の小さいものであるが、この粒子を用いることにより、本発明の電気粘性効果を有する接着剤の保存安定性の問題の他にこの問題も同時に解決することができる。

【0033】本発明の親水性粒子の表面部分である化合物層は、親水基を有する化合物から構成されている。親水基としては、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等のアニオン性基、第1級～第4級のアミン等のカチオン性基が挙げられる。

【0034】このような親水基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸、デンプン、アラビアゴム、タンニン、ロジン、リグニンスルホン酸、ゼラチン、カゼイン、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン等の高分子化合物、更に下記のような構造を含むカチオン性高分子化合物

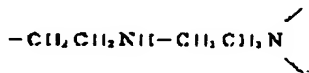
【化1】



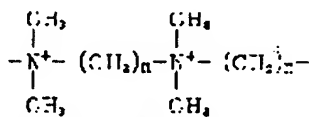
(mは1～30の整数であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基又は水素原子である。)

【化2】 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$

【化3】

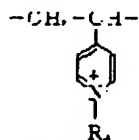


【化4】



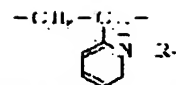
(m、nは1～30の整数である。)

【化5】



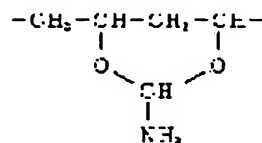
(R_4 はアルキル基又は水素原子である。)

【化6】

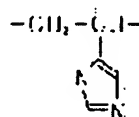


(R_5 はアルキル基又は水素原子である。)

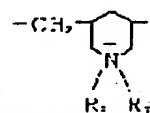
【化7】



【化8】

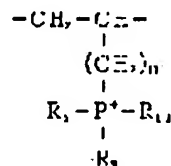


【化9】



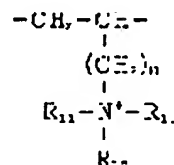
(R_6 、 R_7 はアルキル基又は水素原子である。)

【化10】



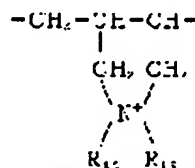
(R_8 、 R_9 、 R_{10} はアルキル基又は水素原子、mは1～10の整数である。)

【化11】



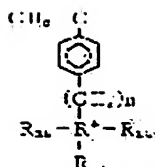
(R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はアルキル基又は水素原子、mは1～30の整数である。)

【化12】



(R_{14} 、 R_{15} はアルキル基又は水素原子である。)

【化13】



(R16, R17, R18はアルキル基又は水素原子であり、 m は1〜30の整数である。)等が挙げられる。

【0035】また、シリカゲル、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機化合物も表面被覆層2として使用できる。アニオン性の化合物ではそのカウンターイオンとして H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、4級アンモニウムイオン等の解離し易いカチオンを含んでいることが好ましい。アニオン性化合物においては同様に OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 BF_4^- 、 NO_2^- 等を含んでいることが好ましい。

【0036】比重が1.2以下の物質を芯材とし、その芯材に親水性化合物を被覆した粒子を電気絶縁性液体中に懸濁させた電気応答流体は、特開平3-162494号公報に開示されており、本発明の芯部分の高分子重合体層と表面部分の親水性を有する化合物層からなる親水性粒子は、該電気応答流体と同様の方法により製造することができる。

【0037】即ち、代表的な方法としては、(i)芯物質の粒子を気流中に浮遊させておき、被覆物質の溶液をスプレーし霧状にして気流中に混合し、表面に被覆物を生じて密度が高くなった粒子を沈降させ回収する固-液接触法、(ii)微粒子状にした被覆物質と芯物質との両者をジェット気流で搬送し、衝突させる固-固接触法、(iii)真空にしたチャンバー内で芯物質を攪拌しながら、被覆化合物のモノマーを導入し、芯物質表面でプラズマ重合又は光重合を生ぜしめる固-気接触法などである。固-固接触法では、シリカゲル等溶液としにくい化合物の表面被覆層を設けるのに特に有効である。また、固-気接触法では、あらかじめ芯物質表面に重合を促進するための開始剤や触媒を付着又は吸着せしめておくことは生成効率を上昇させるのに有効である。

【0038】発現される電気粘性効果の大きさは、粒子中に含まれる水分などの極性の高い液体の量により大きく変動する。従って、本発明の接着剤を調製する際には粒子中に含まれる水分量を制御する必要があり、その適量是用いる粒子により異なるが、およそ粒子中の0.1〜1.5wt%である。

【0039】水分を含む粒子を用いても本発明の電気粘性効果を有する接着剤を得ることはできるが、水分の含有は硬化後の接着剤の強度を低下する傾向がある。本発明においては、これを防止し、より強い接着強度を保持させるためには、親水性粒子に接着性基剤と反応し化学結合を形成する化合物を含浸させることが好ましい。特に好ましいのは、接着性基剤として反応硬化型のものを

用い、その硬化剤または硬化剤を有機溶媒に溶解したものを含浸させることである。

【0040】具体的には、エポキシ系接着剤を接着性基剤として用いる場合、エチレンジアミン、トリエチレントラミン、ジエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、多塩基酸及びその無水物等のエポキシ硬化剤を粒子に含浸させ用いることができる。一方、尿素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂を接着性基剤とする場合には、ホルムアルデヒドを粒子に含浸させて用いることができる。

【0041】ポリイソシアネート系接着剤を接着性基剤として用いる場合、エポキシ系接着剤の場合と同様な脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、芳香族ポリアミン及び多塩基酸を用いることができるが、その他、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、水添加ビスフェノール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ビスフェノールジオキシエチルエーテル等の多価アルコール類を粒子に含浸させて用いることができる。

【0042】これらの硬化剤は極性が強く、実質的に水分を全く含有しない粒子を用いても、これらの化合物を含浸させることにより、充分に大きな電気粘性効果を得ることができるばかりでなく、接着剤に電界を印加したときの電流値を小さくすることが可能となり、比較的大面積の接着を行なう場合にも大容量の高圧電源が必要としないという利点がある。

【0043】また、本発明において、親水性粒子に含浸させるのが好ましい化合物としては、接着性基剤と反応し化学結合を形成する化合物ばかりでなく、基剤の反応を促進するものを用いることもできる。例えば、エポキシ系接着剤を接着性基剤として用いる場合、塩酸、サリチル酸、三フッ化硼素、塩化第二錫等の硬化促進剤を使用することができる。また、ポリイソシアネート系接着剤を接着性基剤として用いる場合、トリエチルアミン、ナフテン酸亜鉛、ナトリウム α -フェニルフェネート、カリウムオレート、テトラ(2-エチルヘキシル)チタネート、コバルト2-エチルヘキソエート、鉛2-エチルヘキソエート等の硬化促進剤を粒子に含浸させ用いることができる。これらの硬化促進剤も前記の硬化剤と同様に極性が強く、硬化剤を含浸させた場合と同様の効果を示す。

【0044】上記の例は粒子に硬化剤や反応促進剤等を含浸させる例であるが、粒子自体に液状接着性基剤の主剤と反応する官能基を保持させることも可能である。前記のアミン等の塩基性基や酸性基を有する粒子は、エポキシ系接着剤やポリイソシアネート系接着剤を基剤として用いる場合、粒子中の官能基が基剤との反応により化学結合を生じる。この場合にも粒子と基剤との結合が強固

になるので、強い接着強度が得られる。

【0045】いずれの粒子を用いるにしても、親水性粒子の量は接着性塗料に対して3wt%以上であることが必要である。3wt%よりも少ないと所望の電気粘性効果は得られない。粒子の量が多過ぎると電界を印加しない状態でも接着剤の流動性がなくなり接着剤の塗布が困難となるので、粒子の添加量は接着性塗料に対して3～60wt%が好ましく、7～40wt%の範囲で用いることが更に好ましい。

【0046】親水性粒子を液状接着性塗料に懸濁させるには、ミキサーで攪拌する、ボールミルにより粉砕する等従来から公知の方法を用いることができる。親水性粒子を液状接着性塗料に予め懸濁しておくことも可能であるが、反応硬化型接着剤を塗料とする場合のように粒子と塗料との間の化学反応を生じる時には、使用の直前に粒子を懸濁させなければならない。反応硬化型接着剤を塗料とする場合であっても主剤または硬化剤のどちらかに安定に懸濁できるならば、予め懸濁しておくことが可能である。

【0047】次に前記で得られた電気粘性効果を有する接着剤を使用した接着方法について記す。電気粘性効果を得るためには、被着体の表面が実質的に導電性の表面を有することが必要である。従って、金属や導電性を示す特殊なセラミックス、樹脂、ガラス等の接着には、被着体の表面を何らかの加工することなく接合できる。しかしながら、一般のセラミックス、樹脂、ガラス等の絶縁性部材を接合するためには、コーティング、真空蒸着、スパッタ、部材への導電性材料の内塗等の方法により被着体表面を導電性にする必要がある。

【0048】図2は本発明の電気粘性効果を有する接着剤を使用し電気粘性を付与したまま被着体を保持している状態を示す原理図で、図2(a)は電界を印加した状態、図2(b)は接着剤が硬化した時の状態を示す。図2(a)において、被着体1、2は例えばアルミニウム、ステンレススチール、鋼等の金属であり、図の紙面垂直方向に溝が形成された部材である。被着体の一方に、電気粘性効果を有する接着剤4を塗布して被着体同士を重ね合わせ、位置合わせをした後、スイッチ6を閉じ高圧電源5による電界を被着体1、2との間に印加する。この状態で被着体間に2kV/mm以上の電界を印加することが必要であり、これにより、接着剤が増粘するかまたは固化する。2kV/mmより小さい電界強度では実用的な電気粘性効果は殆ど得られない。電界強度が強すぎる場合には突発的な電流のリークを生じ、電気粘性効果が得られなくなる。適当な電界強度は選択した粒子や接着剤塗料の比抵抗値、被着体の形状、所望の電気粘性等により決定されるが、2～15kV/mmの範囲で用いることが好ましい。特に4～6kV/mmの範囲で電気粘性と電流値のバランスがよく好ましい。

【0049】Winslow効果の発現のメカニズムは

完全には解明されていないが、どのようなメカニズムであるにせよ外部から観察できる現象としては、接着剤が電界により増粘または見かけ上固化した状態となり、被着体に位置ずれを生じようとする力Fを加えても位置ずれが生じないように剪断応力が働く。特にある値以上の電界強度では、一定値以下の力を加えても全く位置ずれを生じないで見かけ上固化した状態となる。

【0050】従って、被着体に接着剤を塗布し被着体間の位置合わせをした後、接着剤が見かけ上固化する程度の電界を印加することにより、電界が印加されている限り、一定値以下の力が被着体に加えられても被着体間の位置ずれは生じない。図2(a)のごとく、被着体間に電界を印加したまま被着体を圧接または／及び接着剤を硬化させることにより、圧接または被着体を保持する治具を全く用いないか、あるいは簡略化された治具を用いるだけで位置精度のよい接着接合が可能となる(図2(b))。

【0051】なお、図1は、従来の接着剤を用いた場合のものであって、図1(a)において従来の接着剤3が硬化する前に何かの力Fが被着体に加えられると容易に位置ずれを生じて図1(b)のようになってしまうことを示す図である。

【0052】接着剤に印加する電圧は直流電圧でも電気粘性効果が発現するが、直流電圧を印加した場合、粒子に微小な電気泳動が生じ粒子の分布に片寄りができて電気粘性効果に経時変化を生じる場合がある。また、被着体表面が侵され易いという欠点も生じる。これらの欠点を除去するためには、電界を交流電界とすることが好ましい。特に、矩形波に近い交流電界とすることが好ましく、この場合印加する電圧はピーク－ピークでは前述の電界値の2倍となる。

【0053】本発明による電気粘性効果を有する接着剤を用い前述の方法で電界を印加した場合、接着剤層には電流が流れる。電流が流れないように絶縁性層を被着体の導電層の表面に設けると電気粘性効果は現状では得られない。この電流によるジュール熱で接着剤層を加熱することができる。電流値が小さ過ぎて所望の温度に達しない場合には、接着剤に4級アンモニウム塩、スルホン酸塩、カルボン酸塩等の解離性官能基を含む有機化合物やチオシアン酸アルカリ塩、硫酸塩等のように比較的接着剤に溶解し易い無機塩を添加して電気抵抗値を調整することができる。しかしながら、この場合にも接着剤全体の固有電気抵抗値が104Ω・cmより小さくならないようにしなければ、電気粘性効果は得られなくなる。

【0054】一般の接着剤の硬化の際に加熱効果を行なう場合、通常加熱炉に被着体全体を入れて行なうため、ワーク全体が加熱されてしまう。図3は、ワーク全体を加熱する方法で接着剤を加熱硬化して、熱膨張係数の異なる被着体を接合した場合の状態を示す図で、図3(a)のごとくに加熱時の寸法で従来の接着剤3で接

著されてしまうため、各々の被著体1, 2が常温で寸法を合わせて加工されていると被著体同士の相対位置がずれてしまう。また、硬化後にワークを常温に戻すと図3(b)のようにワークに反りを生じたり、反りが発生しない場合にはその分だけ大きな残留応力が残ってしまい、被著部剥離の原因となり易いという問題を生じる。

【0055】そこで、本発明においては、前記問題を、導電性の表面を有する被著体間に存在する接著剤に電界を印加し、この接著剤に流れる電流で接著剤を加熱し、硬化を促進する方法により被著体を接著する方法により解することができる。即ち、該接著方法を用いると接著剤及びその近傍のみが加熱されるので、エネルギー効率よく加熱することが可能であり、特に、異なる熱膨張係数の被著体を接著する際には効果があり、前記のようにワーク全体を加熱した時には種々の問題が生じるが、この方法によりこれらの問題を解決することができる。即ち、被著体同士の位置ずれの発生、ワークの反り等の歪の発生、応力の残留を防止することができる。

【0056】この接著剤に電流を流して加熱する方法においては、必ずしも電気粘性効果を有する接著剤を用いる必要はなく、ある程度以上の導電性をもつ接著剤を使用することが可能であることは明らかである。しかしながら、電気粘性効果をもつ接著剤を使用する場合には、被著体の接著部表面が導電性である必要があり、電気粘性効果を発現させるためには、ある程度の電流を流すことが必要であることから、この加熱方法は特に電気粘性効果を有する接著剤を用いる場合の方が効率がよい。

【0057】従来、被著体同士の位置合わせを行なう方法としては、目視や光学的に部材の位置を検出して行なう方法、機械的に治具にて行なう方法があった。目視やつき当てで行なう方法では、微細な位置の調整が困難であったり、つき当てを行なうためだけに、被著体につき当て面の寸法精度が要求されて被著体のコストが高くなったりする問題があった。高い倍率の光学系を介して被著体の位置を検出して位置合わせを行なう方法では、比較的高い精度の位置合わせが可能であるが、このような光学系と被著体を微小に移動する機構とを有する装置はコストが高いという欠点がある。また、被著体の形状により光学的に検出することが不可能な場合も多い。

【0058】更にまた、本発明においては、少なくとも表面の一部に導電性部分を有する被著体間に存在する接著剤に電界を印加し、流れる電流を検出する方法、あるいは被著体間の容量を検出し、検出された電流値または容量をフィードバックして被著体間の位置合わせを行なう接著方法を行なうことにより、これらの欠点は解消される。

【0059】図4は、導電性部分を有する被著体間に存在する接著剤に電界を印加し、流れる電流を検出して、被著体間の位置合わせを行なう接著方法を示す図である。即ち、金属等の導電体よりなる被著体1, 2を接合

する場合、導電層間に一定電圧を印加し、被著体を微細に動かしながら接著剤に流れる電流値を測定すると、被著体1の山部と被著体2の山部とが完全に一致した時に最大の電流が流れる。被著体の微細な移動は被著体の少なくとも一方をX-Y-θステージ9上に固定し、ステージを動かすことにより実施することができる。この方法は、従来の接著剤を用いても、また本発明の電気粘性効果を有する接著剤のいずれの場合でも可能である。

【0060】図4の例においては、被著体1は絶縁体8を介してステージ7に固定されている。もう一方の被著体2はX-Y-θステージ9上に固定され、接著剤4が電気粘性効果を有する接著剤の場合には、接著剤4が固化を示さない程度の低い電界強度が電源5により被著体1に供給される。

【0061】この時に流れる電流は電流計10で検出される。この電流値は中央演算装置11にインプットされる。12, 13, 14は、それぞれX-Y-θステージ9をX方向、Y方向、θ方向に移動させるためのパルス・モータであり、中央演算装置11の指令により、それぞれの方向に微小の振動する変位を与え、電流計10で検出される電流値が最大値なる変位値が検出される。そして、電流値が最大となった変位点に自動的にステージが送られるように中央演算装置がプログラムされている。このようにして位置合わせが終了した後、接著剤を固化して接著する。この際接著剤が電気粘性効果を有する接著剤の場合には、接著剤が固化する程度の高い電界が電源5により供給される。

【0062】図4において、被著体間の距離が変化しても被著体間の電流値は変化するが、被著体間の距離を一定に保つためには、被著体自体の被著面に接著剤膜厚を規制する部分を予め設けるが、接著剤中に膜厚を規制するための部材を追加することが好ましい。このような部材の例としては球状のシリカ、樹脂等が挙げられる。

【0063】図4で電流値ではなく、被著体間の容量を検出しそれをフィードバックしても同様に被著体間の位置合わせを行なうことが可能である。この場合にも被著体1の山部と被著体2の山部とが完全に一致した時に容量が最大となる。そして容量を検出する場合には、被著体の各々に導電性部分が必要であるが、必ずしも被著体の被著部の表面が導電性である必要はないことも検出原理より明らかである。

【0064】前述の電気粘性効果を有する接著剤を用いた接著方法の説明においては、接著部全体に電気粘性効果を有する接著剤を使用する例で説明をした。しかしながら、接著部全体を導電性にするのが困難であったり、電気粘性効果を有する接著剤が特定の被著体の接合には適さない場合等においては、被著体の表面の一部のみを導電性にして、その部分に電界を印加しておき、その部分に電気粘性効果を有する接著剤を存在させることにより被著体の位置ずれを防止することが効果がある。

【0065】この場合には導電性部分に存在させる液体に要求されるのは電気粘性効果であり、液体は必ずしも接着剤である必要はなく、単に親水性粒子を溶剤中に懸濁させた電気粘性液体であってもよい。この電気粘性流体を用いて位置ずれがないように仮固定した後に接合を行なう場合は、接合方法は接着剤による接合に限定されることなく、例えば溶剤による溶解接合や、熱や高周波による融着接合にも応用できることは明らかである。

【0066】前記電気粘性液体を構成する溶剤としては、具体的には、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-ヘプタン、イソオクタン、リグロイン、石油エーテル、灯油等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジフェニルメタン、モノエチルジフェニル、トリエチルジフェニル、ジエチルジフェニル、ジフェニル、水素化トリフェニル、ターフェニル、1, 4-ジフェニルベンゼン、テルフェニル、フェニルキシリルエタン、アルキルナフタレン等のアルキル化芳香族炭化水素又は多環芳香族炭化水素類；アニソール、フェネトール、メトキシトルエン、ジフェニルエーテル、ペラロール等のエーテル類；シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ケイ皮酸エチル、アビエチン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジデシル、フタル酸ジトリデシル、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリイソデシル、オレイン酸ブチル、ステアリン酸ブチル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸デシル、ステアリン酸ブチルエポキシ化物、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、モノブチリン、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等のエステル類；オレイン類、ステアリン酸等の高級脂肪酸類、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、 α -メチルスチレン変性ポリジメチルシロキサン、 α -オレフィン変性ポリジメチルシロキサン等のシリコンオイル類等である。

【0067】これらは用途に応じた粘度、使用する粒子の比重等を考慮して1種の化合物又は2種以上の化合物を混合して使用される。特に粒子の比重と溶媒の比重とはほぼ等しく、望ましくは完全に一致しているのが有利である。そのような関係が保たれている場合には、粒子の沈降や浮上の生じることがない。これは、粒子にかかる重力と浮力とが一致するためである。比重をほぼ又は完全に一致させるためには2種以上の溶媒を混合することが好ましい。

【0068】また、本発明においては、電気粘性流体を用いて位置ずれがないように仮固定した後に接着接合を行なうことができる。この方法の例を図5に示した。図5において、ガラス部材15、16及びガラス部材15、16の端面のみに導電性部17、18がアルミニウ

ムのスパッターにより設けられている。ガラス部材15の凹凸面の凸部のみにスクリーン印刷法により市販の従来型接着剤3のエポキシ接着剤が塗布される（図5（a））。

【0069】次に接着剤3が塗布されたガラス部材15とガラス部材16を重ね合わせる（図5（b））。導電性部分の隙間に電気粘性液体19を充填し、精密に部材15と部材16との位置合わせを行なった後、対向する導電性部分の間に電界を印加し、電界を印加したまま位置合わせがずれないようにして、エポキシ接着剤を硬化させガラス部材15、16を接合する（図5（c））。

【0070】以上、本発明の効果を確認すると以下の通りである。請求項1の発明による接着剤においては、従来にはない電気粘性効果を有しているので接着剤に電界を印加することにより、被着体の位置ずれ防止の機能を果たせることができる。請求項2の発明による接着剤においては、親水性粒子が0.1当量/g以上の解離性の官能基を含んでいるので、特に大きな電気粘性効果が得られ、位置ずれ防止の効果も大きい。請求項3の発明による接着剤においては、前記の親水性粒子の芯部分が比重1.1以下の高分子重合体層よりなり、表面部分が親水基を有する化合物層の少なくとも2層からなる構造の粒子になっているので、特に大きな電気粘性効果が得られ、位置ずれ防止の効果も大きい。請求項4の発明による接着剤においては、塗料が反応硬化型の接着剤よりなっているので、硬化時の溶媒蒸発が少なかったりまたは全くないので、硬化後の接着剤中にボイドができ難いため大きな接着強度を得ることが可能となる。請求項5の発明による接着剤においては、接着剤中に含まれる粒子が塗料と反応して化学結合を形成するための接着剤の強度を向上することが可能となる。請求項6の発明による接着剤においては、接着剤中に含まれる粒子に塗料と反応して化学結合を形成するための化合物または/及び塗料の硬化反応を促進する化合物が含まれているため、粒子に水分が含まれた場合と同等の電気粘性効果を示し、かつ、電界印加時の電流値を小さくできたり、接着強度の向上が可能となる効果を有している。請求項7の発明による接着方法においては、電気粘性効果を有する接着剤を使用し、該接着剤に電界を印加したまま保持して硬化または/及び圧接するので被着体間の位置ずれのない接合が可能となる。請求項8の発明による接着方法においては、電気粘性効果を得るための電界が交流電界であるので、経時変化のない電気粘性効果を得ること、電極部の劣化を防止することが可能となる。請求項9の発明による接着方法においては、接着剤に電流を流すことにより加熱し接着剤の効果を促進するので、エネルギー効率の良い加熱が可能となる。請求項10及び11の発明による接着方法においては、被着体全体を加熱することがないので熱膨張係数の異なる材料間の接合においても、位置ずれ、歪、接着部にかかる応力の残留等の問題のな

い接合を実施することが可能となる。請求項12及び13の発明による接合方法においては、接合体間に流れる電流値を検出するが、または/及び接合体間の容量を検出しながら接合体間の位置合わせを行なうので、比較的安価な装置を用い容易に、かつ、高精度の接合体間の位置合わせを行なうことが可能となる。請求項14の発明による接合方法においては、接合体の位置ずれ防止に必要な部分だけに電気粘性を有する液体を塗布し、電界を印加して位置ずれを防止するので、接合部全体が導電性

エポキシ当量190のビスフェノールA系接合性基剤樹脂 100重量部
結晶性セルロース粉末（平均粒径5.8 μ m） 30重量部

をミキサーで混合攪拌した後、混合物100重量部に対して脂肪族ポリアミン硬化剤37重量部を添加し常温で硬化する接合剤を得た。この接合剤が硬化する前（硬化剤と混合後16分以内）に以下の粘度及び剪断力の測定を行なった。電界を印加しない時のこの接合剤の25℃における粘度は27poiseであった。電極にステンレス板を用いて、この接合剤に4kV/mmの直流電界を印加したとき、13gf/cm²の剪断力を加えるまでステンレス板のずれは発生しなかった。なお、1.4kV/mmより小さい電界では、1gf/cm²以下の小さな剪断力を加えた場合にもずれが発生し、電気粘性

エポキシ当量170のビスフェノールAF系接合性基剤樹脂 100重量部
シリカゲル粉末（平均粒径3.9 μ m） 40重量部

をミキサーで混合攪拌した後、混合物100重量部に対して芳香族ポリアミン硬化剤42重量部を添加し、常温で硬化する接合剤を得た。この接合剤が硬化する前（硬化剤と混合後15分以内）に、以下の粘度及び剪断力の測定を行なった。電界を印加しない時のこの接合剤の25℃における粘度は130poiseであった。電極にニッケル板を用いて、この接合剤に12kV/mm（ピーク-ピーク）の矩形波交流電界を印加したとき、5.6gf/cm²の剪断力を加えるまでニッケル板のずれは発生しなかった。なお、1.9kV/mmより小さい電界では、1gf/cm²以下の小さな剪断力を加えた場合にもずれが発生し、電気粘性効果は見られなかった。

【0074】（比較例2）実施例2の処方において、平

エポキシ当量170のビスフェノールAF系接合性基剤樹脂 100重量部
シリカゲル粉末（平均粒径0.05 μ m） 40重量部

しかしながら、この混合物は電界を印加しない状態でも固形状態となり、十分に攪拌することも困難であり、接合剤としては塗布が困難なものであった。

【0076】（実施例3）カルボン酸基を約4m当量/

エポキシ当量190のビスフェノールA系接合性基剤樹脂 100重量部
親水基としてカルボン酸を含むイオン交換樹脂 30重量部

混合物100重量部に対して脂肪族ポリアミン硬化剤37重量部を添加し、常温で硬化する接合剤を得た。この接合剤が硬化する前（硬化剤と混合後15分以内）に、以下の粘度及び剪断力の測定を行なった。電界を印加し

でない場合の位置ずれ防止や他の部分に他の接合方法を適用することが可能となる。

【0071】

【実施例】以下実施例について、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。まず、電気粘性効果を有する接合剤の実施例について述べる。

（実施例1）

効果は見られなかった。

【0072】（比較例1）上記の処方において、結晶性セルロースに代えて平均粒径0.15 μ mの酸化チタンを配合した接合剤を作製した。電界を印加しない時のこの接合剤の25℃における粘度は1350poiseと高かった。実施例1と同様にステンレス板を電極として用い電界を印加したが、この接合剤に8kV/mmの電界を印加しても1gf/cm²以下の小さな剪断力を加えた場合にもずれが発生し、電気粘性効果は見られなかった。

【0073】（実施例2）

平均粒径3.9 μ mのシリカゲル粉末に代えて平均粒径0.05 μ mのシリカゲル粉末6重量部を配合した接合剤を作製した。電界を印加しない時のこの接合剤の25℃における粘度は620poiseと高かった。実施例2と同様にニッケル板を電極として用い電界を印加したが、この接合剤に16kV/mmの矩形波交流電界を印加しても、3gf/cm²以下の小さな剪断力を加えた場合にもずれが発生し、電気粘性効果は観察されなかった。

【0075】（比較例3）実施例2の処方において、平均粒径3.9 μ mのシリカゲル粉末に代えて平均粒径0.05 μ mのシリカゲル粉末を用いて下記の処方の混合物を得ようと試みた。

を含むイオン交換樹脂を粉砕した後、分級して平均粒径3.5 μ mの粒子を得た。この粒子を用い、エポキシ樹脂の接合性基剤と次の処方でミキサーで攪拌混合した。

ない時のこの接合剤の25℃における粘度は170poiseであった。電極にステンレス板を用いて、この接合剤に8kV/mm（ピーク-ピーク）の矩形波交流電界を印加したとき、23gf/cm²の剪断力を加える

までステンレス板のずれは発生しなかった。

【0077】（実施例4）スルホン酸基を約0.8m当

エポキシ当量190のビスフェノールA系接着性基剤樹脂 100重量部

親水基としてスルホン酸基を含むイオン交換樹脂 30重量部

混合物100重量部に対して脂肪族ポリアミン硬化剤3

7重量部を添加し、常温で硬化する接着力を得た。この

接着力が硬化する前（硬化剤と混合後15分以内）に、

以下の粘度及び剪断力の測定を行なった。電界を印加し

ない時のこの接着力の25℃における粘度は150 po

iseであった。電極にステンレス板を用いて、この接

着力に8kV/mm（ピーク・ピーク）の矩形波交流電

界を印加したとき、 2.2 gf/cm^2 の剪断力を加える

までステンレス板のずれは発生しなかった。

有機溶剤溶解型酢酸ビニル接着性基剤樹脂

親水基としてスルホン酸基を含むイオン交換樹脂

この時に用いた酢酸ビニル接着性基剤樹脂の固有電気抵

抗値は $6.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。実施例2と同様

にして粘度、剪断力の測定を行なった。ずれが発生する

までに加えられる剪断力は 10 kV/mm の矩形波交流

電界を印加して測定した。その結果を表1に示す。

【0079】（比較例4）、（比較例5）、（比較例

6）

比較例4は、実施例5において発煙硫酸処理を行わな

った以外は実施例5と同様にして接着力を得た。また比

重/ε含む平均粒径2.4μmの球形粒子を用い、次の

処方の混合物をミキサーで混合、懸濁した。

【0078】（実施例5）、（実施例6）、（実施例

7）、（実施例8）

スチレンモノマー-ジビニルベンゼンを分散重合するこ

とにより、球状で平均粒径2.4μmの架橋重合体を得

た。この粒子を発煙硫酸で処理し、処理条件を変えるこ

とにより、スルホン酸基の導入量を0.3、0.8、

1.6、2.3m当量/εに変えた粒子を用いて下記の

処方の接着力を用とし、実施例4と同様に電界印加によ

る剪断力を測定した。

100重量部

20重量部

較例5は実施例5において発煙硫酸処理によるスルホン

基の導入量を0.05m当量/εとした以外は実施例5

と同様にして接着力を得た。更に、比較例6は、実施例

6の接着力について、電界印加を行わなかった例であ

る。比較例4、5の接着力について、実施例5と同様に

電界無印加時の粘度、電界印加時の剪断力について測定

し、結果を表1に示す。

【0080】

【表1】

試験結果

	粒子中の スルホン基 (m当量/ε)	電界無印加時 の粘度 (poise)	電界印加時の 剪断力 (gf/cm^2)
実施例5	0.3	360	8
実施例6	0.8	360	19
実施例7	1.6	385	19
実施例8	2.3	420	16
比較例4	0	360	0
比較例5	0.05	340	0
比較例6	0.8	360	0 (電界無印加)

【0081】（実施例9）平均粒径約4μmのポリエチ

レン球状粒子と粒径0.1μm以下のシリカゲル粒子と

をジェット気流中で衝突させることにより、表面に親水

エポキシ当量190のビスフェノールA系接着性基剤樹脂 100重量部

複合粒子 30重量部

上記の接着力剤混合物100重量部に対して、脂肪族

ポリアミン硬化剤37重量部を添加し、常温で硬化する

接着力を得た。この接着力が硬化する前（硬化剤と混合

後15分以内）に、以下の粘度及び剪断力の測定を行な

った。電界を印加しない時のこの接着力の25℃にお

性化合物としてシリカゲルを有する2層構造の、比重が

約1.20の粒子を得た。この複合粒子を用いて下記処

方の接着力剤を実施例1と同様に作製した。

る粘度は38 poiseであった。電極にステンレス板

を用いて、この接着力に4kV/mmの直流電界を印加

したとき、 1.8 gf/cm^2 の剪断力を加えるまでステ

ンレス板のずれは発生しなかった。なお、1.4kV/

mmより小さい電界では、 1 gf/cm^2 以下の小さな

剪断力を加えた場合にもずれが発生し、電気粘性効果は見られなかった。粒子を混合した接着剤主剤を室温で3か月間放置したが、粒子の沈降は観察されなかった。なお、実施例9で得られた接着剤を室温で1か月間放置したところ、粒子が沈降してしまい、容器を揺る程度の攪拌では再分散は不可能であった。このことからこの系では、使用直前に粒子と接着剤主剤とを混合することが好ましい。

【0082】（実施例10）、（実施例11）、（実施

	基本粒子	処理溶媒
実施例3	カルボン酸基含有イオン交換樹脂	水
実施例4	スルホン酸基含有イオン交換樹脂	水
実施例10	カルボン酸基含有イオン交換樹脂	エチレンジアミン
実施例11	同上	トリエチレンテトラミン
実施例12	同上	メタフェニレンジアミン
実施例13	スルホン酸基含有イオン交換樹脂	エチレンジアミン
実施例14	同上	トリエチレンテトラミン
実施例15	同上	メタフェニレンジアミン

【0084】上記の操作で得られた粒子を実施例3と同様に、エポキシ当量190のビスフェノールA系接着剤基剤樹脂1.00重量部に対し、3.0重量部混合し、さらに混合物1.00重量部に対して実施例3、実施例4と同様に、3.7重量部の脂肪族ポリアミン硬化剤を混合し接着剤を得た。

【0085】厚み2mm、幅15mmの鉄板をクロム酸水溶液で処理し、乾燥した接着試験片を用意した。接着面積が1.5cm²となるように鉄板の非接着部を厚み約100μmのテフロンテープで覆い、実施例3、実施例4及び実施例10～実施例15の接着剤をそれぞれ塗

布し、さらに前述のテフロンテープを被覆した鉄板を重ねた後、30分間10kV/mmの矩形波交流電圧を印加し、接着剤を硬化した。各実施例の接着剤について、5つの試験片を作製した。鉄板の表面に熱電対を貼り付けて温度を測定したところ、それぞれの約80℃で飽和した。硬化後の接着強度を引っ張り試験機で、引っ張り速度1.0mm/分の条件で測定した。表3に各実施例のサンプルの平均破断強度の結果を示す。

【0086】
【表2】

【0086】
【表3】

接着試験No.	接着剤処方	破断強度 (kg/cm ²)
1	実施例3	65
2	実施例4	75
3	実施例10	92
4	実施例11	98
5	実施例12	107
6	実施例13	99
7	実施例14	123
8	実施例15	143

【0087】（実施例16）図6は、本発明にかかる接着方法により作成したインクジェット記録用ヘッドの構成例である。図中、20は基板、21はPZT、ZnO、LiNbO₃等の電気-機械変換素子（圧電材料）、22はインク流路となる溝が刻まれた流路板、23は各チャンネル共通のインク室、24はインク供給

管、25はノズルプレート、26は各チャンネルの圧電素子電極及び圧電素子の共通電極と駆動回路とを接続するためのワイヤボンディングである。

【0088】図7は、図6のヘッドの断面を示すものである。駆動電圧を下げるために電気-機械変換素子22は、複数の電極28及び電気-機械変換素子（圧電材

料) 22が形成された積層型の圧電素子を用いることが好ましい。圧電材料は例えばダイシングソーにより溝加工がなされ、各チャンネルのアクチュエータに分離される。電気-機械変換素子22の上には、インク液室23に電気-機械変換素子の駆動による変位を伝えるための駆動板30が設けられる。駆動板30は、例えば電鍍で作製された厚み10 μ m程度のニッケル薄膜や、ポリイミド、ポリエステル、テフロン等の高分子フィルムの上にスパッタや真空蒸着等の方法により、金、ニッケル、アルミニウム等の金属薄膜を形成したものが好ましく用いられる。

【0089】流路板22は、例えば片面に圧力室を形成するための溝部27とチャンネル間隔壁部29とを有する板部材である。ステンレス、ニッケル等の金属材料にダイシングソーで溝加工することにより作製されるが、プラスチックの射出成形や、光硬化樹脂を用いたバターンニング露光後の現像や、エキシマレーザーによるエッチング等によっても溝を形成することができる。流路板がガラス、プラスチック、シリコン、セラミックス、感光性樹脂などの絶縁性材料であるとき、本発明の方法により接合するためには、少なくとも一部に導電性の部分をメッキ、真空蒸着、スパッタ、塗布等の方法により設けることが必要となる。

【0090】図においては、概念を示すためにチャンネルのヘッドを示したが、通常のシリアル型ヘッドでは、1主座で必要な要素数だけのチャンネル数、即ち32~128チャンネルとすることが好ましい。チャンネル間ピッチは50~500 μ mが好ましい。

【0091】今回、試作した例として、流路板として厚み3mmのステンレス板に、ダイシングソーで50 μ mピッチで64チャンネル分の溝加工をしたものを用意した。厚み1.5mmのセラミックス基板の上に、圧電素子として積層型のPZTを接合し、ダイシングソーでPZTをチャンネルごとに分離するように溝加工した。

【0092】電鍍で作製したニッケル製駆動板とPZTとを接合した後、本発明の接合方法に従って、駆動板と流路板との接合を行なった。即ち、実施例2の接合剤を流路板の接合面にスクリーン印刷法により塗布した後、駆動板と位置合わせをして重ねあわせ、駆動板と流路板との間に1.0kV/mmの電界強度となるように交流電界を印加し、接合剤層を流れる電流で発生する熱を利用して30分間の加熱硬化を圧接治具なしに行なった。さらに、電鍍法でノズル孔が形成されたノズルプレートをノズルプレートと流路板との間に電界を印加することにより、駆動板と流路板との接合と同様に、ノズル板を接合接合した。これらの本発明の方法により作製されたインクジェット記録用ヘッドは、良好な印字特性を示し、液滴速度等の吐出特性のチャンネル間のばらつきも小さいものであり、200時間の連続駆動試験を行なった前後の吐出特性にも大きな変化は観測されなかった。

【0093】(比較例7) PZT上に接合された駆動板と流路板との接合剤の硬化を治具で両者を圧接したまま、80℃に保たれた恒温槽に30分間入れて行なった以外は、応用例1と同様にしてヘッドを作製した。このヘッドではヘッド中央のチャンネルでは正常な吐出特性が得られたが、端部に近いチャンネルでは全くインクが吐出しなかった。このヘッドを切断して断面を観察したところ、ヘッドの中央から端部になるに従って流路とPZTアクチュエータとの位置ずれが大きくなっていることが観察された。この位置ずれは、このヘッドの接合硬化時にヘッド全体を加熱したためPZTと流路板の材質であるステンレスの熱膨張率の差により生じたものと推定された。また、この方法で作製したヘッドは、中央部においても約33時間の連続駆動で、吐出が不能となった。ヘッドを切断し断面を観察したところ、駆動板と流路板との接合部に剥離を生じていた。この剥離は、加熱硬化時に残った熱歪による剪断応力のためと推定される。

【0094】(実施例17) 以下に特記した点を除いて実施例16と同様にインクジェット記録用ヘッドを作製した。実施例16で用いたニッケル製の駆動板に代えて、厚み10 μ mのポリイミドフィルムの流路板隔壁の接合部に対応する位置が開孔したマスクを重ねて、約1000Åのニッケルをスパッタにより設けた。PZTとこの駆動板との位置合わせは、このフィルムのスパッタされた部分以外の透明性を利用して光学顕微鏡を用いて行ない、位置合わせの後接合接合した。PZT上に設けられた駆動板と流路板との接合接合を行なう際、今回は位置合わせを駆動板と流路板との位置が完全に一致したときに両者の間の静電容量が最大になることを利用して行なった。

【0095】この本発明の方法により作製されたインクジェット記録用ヘッドを実施例16のヘッドと同様に吐出特性、駆動耐久性の試験をしたところ、良好な印字特性を示し、液滴速度等の吐出特性のチャンネル間のばらつきも小さいものであった。また、200時間の連続駆動試験を行なった前後の吐出特性においても大きな変化は観測されなかった。この例で示されたように、接合体間の静電容量あるいは電流値を測定することにより接合体間の位置合わせをする方法は、接合体が不透明な場合にも容易であり、高価な位置合わせ装置を必要とせず、簡便、迅速、かつ、正確な位置合わせを提供する。

【0096】実施例16及び実施例17において、本発明の接合剤、接合方法の実例を、特性構造のインクジェット記録用ヘッドに限って述べたが、この接合剤、接合方法の原理から、これらが特定のヘッド構造に限定され、応用されるものではないことは明らかである。

【0097】

【発明の効果】本発明による、比抵抗104 Ω cm以上の液状接合性接合剤、及び平均粒径1 μ m以上の親水性粒

子を該液状接着性基剤に対し3wt%以上含有し、電界を印加することにより増粘または固化することを特徴とする接着剤（電気粘性効果を有する接着剤）、さらにまた、接着体間にある前記の電気粘性効果を有する接着剤に2kV/mm以上の電界を印加して接着する方法、熱膨張係数の異なる表面が導電性の接着体間の接着に対し、接着剤（従来型あるいは電気粘性効果を有する接着剤）に電圧を印加し、ジュール熱で接着を促進する方法、或いは、電気粘性効果を有する接着剤等による位置合せ手際を用いた接着方法等による、精密接合用接着剤、及び精密接合用接着によれば、従来からの接着工程時に発生する接着体の相対位置のずれを防止でき、あるいは接着体の保持、圧接を行なうための治具の簡素化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の接着剤を用いて接着した場合の状態図。

（a）のように硬化する前に何かの力が接着体に加えられると、容易に位置ずれを生じて（b）の状態になることを示す図である。

【図2】本発明の電気粘性効果を有する接着剤を用いて接着した場合の状態図。電気粘性を付与したまま接着体を保持している状態（a）に、外力が加えられても位置ずれを生じない状態（b）であることを示す図である。

【図3】ワーク全体を加熱する方法で接着剤を加熱硬化して、熱膨張係数の異なる接着体を接合した場合の状態図。（a）は接着体同士の相対位置がずれた状態、（b）は硬化後にワークを常温に戻した時、ワークに反りを生じた状態を示す図である。

【図4】導電性部分を有する接着体間に存在する接着剤に電界を印加し、流れる電流を検出して、接着体間の位置合わせを行なう接着方法を示す概略図。

【図5】本発明の電気粘性液体を用いて位置ずれがないように仮固定した後に接着接合を行なう接着方法の例を示した図。

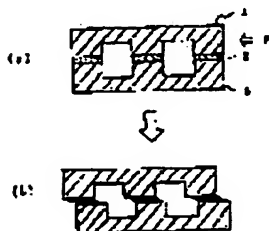
【図6】本発明の接着方法により作成されたインクジェット記録用ヘッドの構成例。

【図7】図6のヘッドの断面図。

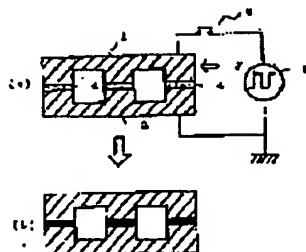
【符号の説明】

- 1 接着体
- 2 接着体
- 3 従来型の接着剤
- 4 電気粘性効果のある接着剤
- 5 高圧電源
- 6 スイッチ
- 7 ステージ
- 8 絶縁体
- 9 X-Y-θステージ
- 10 電流計
- 11 中央演算装置
- 12 パルスモータ
- 13 パルスモータ
- 14 パルスモータ
- 15 ガラス部材
- 16 ガラス部材
- 17 導電部
- 18 導電部
- 19 電気粘性液体
- 20 基板
- 21 電気-機械変換素子（圧電材料）
- 22 流路板
- 23 インク室
- 24 インク供給管
- 25 ノズルプレート
- 26 ワイヤボンディング
- 27 溝部
- 28 電極
- 29 チャンネル間隔壁
- 30 駆動板

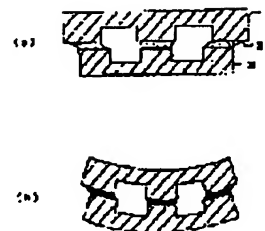
【図1】



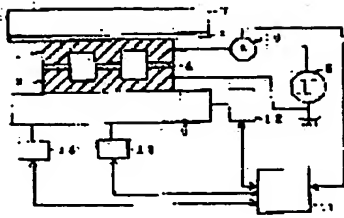
【図2】



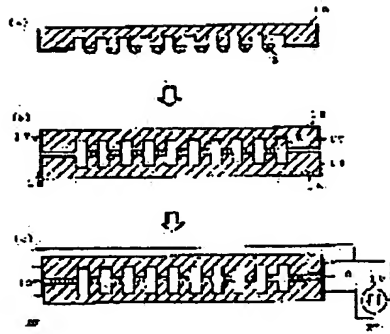
【図3】



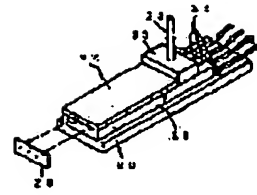
【图 4】



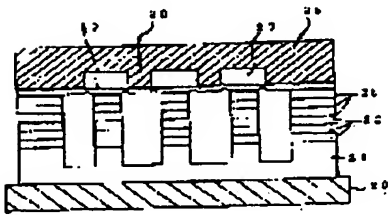
【图 5】



【图 6】



【图 7】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.